

Логинова И.В., Лысова И.С.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург
loginova_irina@mail.ru, lysira90@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В настоящее время принята технология переработки боксита щелочным способом, основанная на переводе соединений алюминия из руды в растворимые алюминаты щелочных металлов и последующее их разложении на гидроксид алюминия и щелочные (содовые) растворы. При этом на основании химико-минералогических свойств элементов, взаимного влияния друг на друга, в промышленных условиях происходит распределение компонентов руды между отходами производства и его промежуточными продуктами.

Отходами производства является красный шлам, который складывается на огромных шламовых полях вблизи глиноземных заводов. Красный шлам содержит макро- и микрокомпоненты и является потенциальным комплексным сырьем для получения различных металлов. Масштабы образования отхода практически эквивалентны объему товарной продукции, составляя в среднем 1,1–1,2 т на 1 т глинозема. Глиноземные заводы Урала производят в год до 2 млн т красного шлама, которые практически не утилизируются и сбрасываются в отвал. Только один Уральский алюминиевый завод накопил на шламохранилищах около 100 млн т. Это порождает целый ряд серьезных экологических и технико-экономических проблем, поскольку наряду с загрязнением окружающей среды, поддержание работоспособности шламовых полей отражается на себестоимости выпускаемого заводом товара. Кроме того, шлам является источником загрязнения щелочью поверхностных и подземных водоемов, а также значительной запыленности атмосферы. Переработка красного шлама особенно важна в связи со сложной ситуацией с сырьевой базой редких металлов, ведь отходы формируют своего рода техногенные месторождения, содержимое которых можно перерабатывать на стройматериалы, пигменты, коагулянты для очистки сточных вод, извлекать железный концентрат, титан, редкие и редкоземельные металлы, доизвлекать глинозем. Исследования в данной области имеют большие перспективы в виду увеличивающегося спроса на

продукцию содержащую железо, РЗМ и другие ценные компоненты. Комплексная переработка красного шлама является приоритетной задачей наших дней. Одно из решений данной проблемы заключается в создании безотходной технологии, позволяющей извлечь ценные компоненты при минимальных затратах.

Переработка красного шлама различными методами была рассмотрена уже во многих работах, где заостряли свое внимание на красном шламе, полученном из бокситов диаспор-бемитового типа. Наши же исследования направлены на боксит с гематит-бемитовым и гематит-шамазит-бемитовым минералогическим составом, которому соответствуют бокситы Тиманского месторождения. Они характеризуются низким кремневым модулем и высоким содержанием Fe_2O_3 , благодаря этому получается богатый железом и РЗМ красный шлам, что делает его пригодным для использования в черной металлургии. Что же касается красного шлама, полученного от переработки бокситов СУБРа, то в настоящее время он не представляет достаточного интереса для черной металлургии из-за высокого содержания щелочи и малого содержания в нем железа.

Таблица 1

Химический состав руд Вежаю-Ворыквинского месторождения [1]

	%		г/т
Al_2O_3	48,69	Ga	80
SiO_2	8,1	Nb	400
$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$	27,87	Sc	76
TiO_2	2,73	V	510
CaO	0,36	Cr	220
$\text{S}_{\text{общ}}$	0,02	Ni	57
M_{Si}	6,08		

Для бокситов Среднего Тимана применена новая технология безотходной переработки сырья с использованием активной щелочи, которая позволила получить богатые железом, титаном и РЗМ красные шламы. В данной технологии предполагается переработка бокситов с получением кондиционных красных шламов. Доменная плавка полученных шламов позволяет получить природно-легированный чугун и богатый титаном и редкими металлами шлак [2].

Суть исследований сводится к безавтоклавному вскрытию боксита с кремневым модулем 7,8 определенным объемом щелочно-алюминатного раствора при нагревании его до полного упаривания пульпы с последую-

щей выдержкой при $t = 200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате происходит интенсивное взаимодействие активной каустической щелочи с глиноземом и железосодержащими компонентами боксита с образованием алюмината и феррита натрия. Также при этом получается силикат натрия. Данный продукт выщелачивали водой при температуре $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ с переводом растворимых компонентов в раствор.

В результате сделанных опытов были изучены твердофазные реакции при температуре до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и проведен их термодинамический анализ (табл. 1-6):

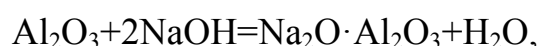


Таблица 2

Термодинамические величины

T, °C	ΔH , кДж	ΔS , Дж·моль/К	ΔG , кДж
0	-31,255	7,274	-33,241
50	-23,967	33,575	-34,817
100	-22,801	36,934	-36,583
150	-32,538	12,610	-37,874
200	-31,719	14,448	-38,555
250	-31,584	14,733	-39,291
300	-44,089	-7,273	-39,921

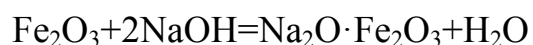


Таблица 3

Термодинамические величины

T, °C	ΔH , кДж	ΔS , Дж·моль/К	ΔG , кДж
0	-15,438	2,714	-16,180
50	-6,500	34,605	-17,682
100	-4,281	41,008	-19,583
150	-13,282	18,541	-21,128
200	-11,910	21,618	-22,138
250	-11,346	22,764	-23,256
300	-23,537	1,335	-24,302

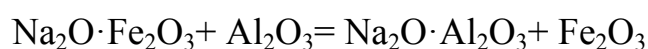


Таблица 4

Термодинамические величины

T, °C	ΔH, кДж	ΔS, Дж·моль/К	ΔG, кДж
0	-15,816	4,559	-17,062
50	-17,467	-1,030	-17,134
100	-18,520	-4,074	-17,000
150	-19,256	-5,931	-16,746
200	-19,810	-7,170	-16,417
250	-20,237	-8,031	-16,036
300	-20,552	-8,608	-15,618

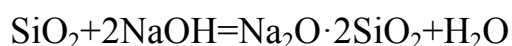


Таблица 5

Термодинамические величины

T, °C	ΔH, кДж	ΔS, Дж·моль/К	ΔG, кДж
0	-89,206	-1,933	-88,678
50	-82,009	24,065	-89,786
100	-80,877	27,320	-91,072
150	-90,467	3,361	-91,890
200	-89,286	6,004	-92,127
250	-88,589	7,414	-92,468
300	-100,377	-13,284	-92,763



Таблица 6

Термодинамические величины

T, °C	ΔH, кДж	ΔS, Дж·моль/К	ΔG, кДж
0	29,911	65,468	12,028
100	63,501	173,768	-1,341
200	89,226	234,900	-21,917
300	113,403	281,323	-47,838

После изучения диаграммы равновесных алюминатных растворов относительно нашего случая, можно сделать вывод, что все твердофазные превращения проходят в третьей области данной диаграммы, пересыщенной моноалюминатом натрия. $T_{\text{пл. NaOH}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому оставшаяся щелочь обратного раствора находится в активной форме и для вскрытия

глинозем содержащих минералов боксита не нужны высокие температуры, которые использовались ранее при спекании боксита с содой.

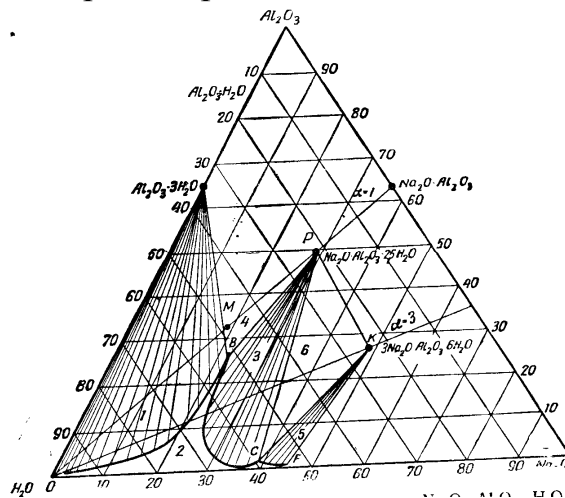


Рис. 1. Диаграмма равновесных состояний системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ [3]

Состав красного шлама получаемого способом [2], мас%: 4,0–5,0 Al_2O_3 ; 3,0–5,0 SiO_2 ; 58,0–68,0 Fe_2O_3 ; 5,0–8,0 TiO_2 ; 1,5–2,0 Na_2O .

Состав пробы красного шлама взятого из шламохранилища (мас.%): Al_2O_3 – 14,21; Fe_2O_3 – 41,5; CaO – 12,14; SiO_2 – 9,75; TiO_2 – 4,52; Na_2O – 3,78; P_2O_5 – 0,76; MgO – 1,6; Li_2O – 0,022; K_2O – 0,19; ZnO – 0,04; F – 0,13; Mo <0,005; V – 0,033; Cd – 0,0031; Co – 0,008; Ga – 0,045; Sr – 0,218; Mn – 0,47; Ni – 0,024; Zr – 0,064; Pb – 0,017; Cr – 0,020; S – 1,45; п.п.п. – 7,1; Sc_2O_3 – 0,010; Y_2O_3 – 0,045 [4].

Результаты химических анализов показывают, что шлак богат по содержанию Fe_2O_3 . Такие шламы предлагается в дальнейшем использовать в качестве сырья для производства чугуна в черной металлургии, для упрочнения агломерата, вместо бентонита при производстве окатышей. Достигается повышение производительности агломашин на 5 % [5]. Пирометаллургическая переработка КШ с получением саморассыпающегося шлака с извлечением глинозема [6] и т. д. В процессе плавления ценные легирующие компоненты из шлама переходят в состав чугуна – получается так называемый природно-легированный чугун, шлак после плавки, обогащен оксидами титана, кальция и редкоземельными элементами.

В результате проведенных исследований предложен способ безавтоклавной переработки бокситов, позволяющий снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом и повысить комплексность переработки бокситового сырья.

Появляется возможность решения одной из серьезных экологических проблем алюминиевой промышленности, связанной с хранением красных

шламов на шламохранилищах, за счет использования их в качестве сырья для получения чугуна, высокотитанистых шлаков и концентратов редкоземельных элементов.

Список источников

1. Котова О.Б., Выхрушев А.В. Бокситы Тимана: минералоготехнические особенности // Вестник. 2011. №3. С. 12–15.
2. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Кырчиков А.В. Повышение комплексности переработки среднетиманских бокситов // Цветные металлы. 2010. № 7. С. 45–48.
3. Лайнер А.И. Производство глинозема. М.: Metallurgizdat, 1961. 620 с.
4. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 340 с
5. Утков В.А., Ватолин Н.А., Кашин В.В. и др. // Сталь. 1974. № 5. С. 397–400.
6. Злоказов Б.Г. Шморгуненко Н.С., Утков В.А. // Цветные металлы. 1982. № 3. С. 39–43.
7. Ватолин Н.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1993 № 1. С. 337–341.
8. Шморгуненко Н.С., Корнеев В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. М.: Металлургия (Проблемы цветной металлургии). 1982. 128 с.